

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-206336

(43)Date of publication of application : 31.07.2001

(51)Int.Cl.

B65D 1/09
B29C 49/06
B29C 49/08
B29C 49/18
B29C 49/22
B29C 49/64
B32B 27/00
B32B 27/36
// B29K 29:00
B29K 67:00
B29K 77:00
B29L 9:00
B29L 22:00

(21)Application number : 2000-361320

(71)Applicant : YOSHINO KOGYOSHO CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1999

(72)Inventor : OTA AKIHO

UESUGI DAISUKE

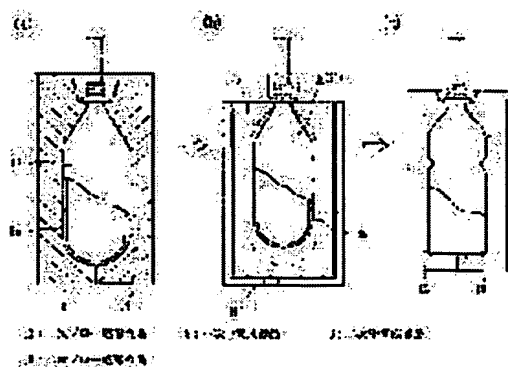
SUZUKI MASATO

(54) POLYESTER RESIN LAMINATED CONTAINER AND ITS HOLDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To secure the security of the gas barrier power for a polyester resin laminated container having a gas barrier layer in the biaxially oriented blow molding.

SOLUTION: A multilayer preform with its intermediate inner layer formed at least of one gas barrier resin layer is preliminarily injection molded into a given shape corresponding to the shape of a final molded product, and a main body is heated at the temperature at which the blow molding can be carried out and then biaxially oriented blow molded to form primary intermediate molded product 5 by a primary blow molding die 12. The primary intermediate molded product 5 is forcibly heat shrink deformed into a secondary intermediate molded product 6, and the heat shrink deformed secondary intermediate molded product 6 is secondarily blow molded again by a secondary blow molding die 13 and biaxially oriented and molded into a final molded product and also heat



Best Available Copy

fixed to provide a PET resin with heat history, generate the high crystallinity, replenish the gas barrier properties and securely provide the given gas barrier properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is in the biaxial orientation container which consists of thermoplastic polyester which makes polyethylene terephthalate a subject in detail about a polyester resin laminated vessel and its shaping approach, and relates to the polyester resin laminated vessel which carried out the laminating of the transparence thin film layer which was rich in gas barrier nature, and gave gas barrier nature into the polyester resin layer concerned, and its shaping approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used so much in every direction from having properties, such as stable physical properties, nonpolluting, outstanding transparency, and a high mechanical strength, using the thermoplastic polyester resin represented with polyethylene terephthalate resin (it is hereafter described as PET) as the hollow container which carried out the form of the bottle by which biaxial extension blow molding was carried out, and others.

[0003] Since especially these containers do not contain additives, such as a plasticizer and a stabilizer, and are [they are harmless to the body and] sanitary, they attract attention as a thing very useful as a container of medical application or a food grade, and, generally are used widely.

[0004] Although the container made of PET is the thing equipped with such many properties that were very excellent however, when the contents with which it is filled up especially are the food which requires the advanced engine performance from the cutoff nature of air Since the gas barrier nature to the oxygen in air will run short even if the container which holds such food is a container made of PET, the still dissatisfied point is left behind from the flavor of contents being spoiled or deteriorating.

[0005] After fabricating multilayer preforming to which the outside of polyethylene terephthalate resin carries out the laminating of the resin with which the properties excellent in air shutoff nature differ as a means for solving this trouble, how to carry out biaxial extension shaping and use [carries out blow molding of this preforming, and] as a multilayer container is considered.

[0006] However, although multilayer preforming which carried out the laminating of the resin layer of a different kind is fabricated, since crystallization, a nebula phenomenon, etc. generated preforming like before fabricated by carrying out a laminating by the radiation method serially between the inner layer and the outer layer, as for this preforming, blow molding nature worsened or the interface adhesive property between resin layers fell, the obtained hollow container was what cannot become a product to the extent that it is welcomed.

[0007] Then, as what improves such a point, carries out the coincidence laminating of other resin to PET, and fabricated multilayer preforming, as indicated by JP,57-128516,A and JP,2-258310,A Inject polyethylene terephthalate resin to shaping metal mold, and injection molding of various Nylon (for example, MXD-6 Nylon), such as meta-xylene radical content polyamide resin which is excellent in gas barrier nature immediately, is carried out. Since preforming which has the three-tiered structure which an inside-and-outside layer is formed with polyethylene terephthalate resin, and comes to form an interlayer with Nylon in the same die is fabricated, invention of a multilayer container and the approach of making is widely known by carrying out blow molding of this preforming.

[0008] However, since MXD-6 nylon, ethylene vinyl alcohol copolymerization resin, etc. excellent in gas barrier nature are remarkably inferior in mechanical physical properties and it is inferior in transparency, although making thickness as thin as possible and securing transparence is called for, even if it carries out blow molding of the multilayer preforming under this constraint, the gas barrier nature of the obtained hollow container will tend to become inadequate. It is because fracture is produced in the resin layer which is excellent in the gas barrier nature inferior to mechanical physical properties.

[0009] The gas which passed the difficulty and thermoplastic polyester resin layer of lamination of a gas barrier nature resin layer in an above-stated three-tiered structure, and was interrupted by the gas barrier nature resin layer on the other hand collects between thermoplastic polyester resin and a gas barrier nature resin layer with the passage of time. If the fault of causing layer exfoliation is pointed out and it is in JP,60-240409,A or JP,5-79494,B It faces fabricating preforming. PET, MX Nylon, and by carrying out injection molding to the order of PET into the same die further As the PET which forms three layers of an inside-and-outside layer and a main layer, and MXD Nylon which forms two-layer [of an inside layer] lapped by turns, the multilayer container which has 5 layer structures which carried out the laminating is proposed.

[0010] Namely, the injection cylinder of "thermoplastic polyester resin (resin A), One set of the injection molding machine equipped with two injection cylinders with the injection cylinder of meta-xylene radical content polyamide resin (resin B) is used. By carrying out sequential injection under the conditions with which it is [the resin A fused to single metal mold, and Resin B] satisfied of following formula (1) - (4) in order of Resin A, Resin B, and Resin A A central layer and the two outermost layers with Resin A [the drum section (part equivalent to the bottle drum after blow molding) of parison] It is the multilayer container obtained by two interlayers inserted in a central layer and the two outermost layers having 5 layer structures formed with Resin B, and a regio-oralis open end's fabricating at least the parison which has single structure, and carrying out biaxial extension blow molding of this parison.

$V1 \geq V2$ (1)

$8 \text{ cc/sec} \leq V2 \leq 35 \text{ cc/sec}$ (2)

$0.7 \leq A1/A2 \leq 1.6$ (3)

$B1/(A1+A2+B1) \leq 0.25$ (4)

(However, the injection speed of the resin A injected to the V1:beginning, the injection speed of the resin A injected at the V2:last, the shot capacity of the resin A injected to the A1:beginning, the shot capacity of the resin A injected at the A2:last, B1: Injection capacity of Resin B) As " Layer exfoliation can be prevented by preparing two layers of layers which consist of "gas barrier nature resin, and distributing the gas which collects between layers. It is considering as ".

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although it is made the container which was made to carry out expansion extension and carried out biaxial orientation within blowing-in metal mold after heating three above-stated layers and any multilayer preforming of 5 layer structure to the humidity requirement which can be extended using the usual biaxial extension blow-forming machine Complete reliance is not obtained from the situation of being unable to prevent fracture of the gas barrier layer in a three-tiered structure as stated above in 5 layer structures, and the actual condition has not resulted in utilization completely from it.

[0012]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The light-gage drum section in which a top neck part is the blow molding hollow container which has multilayer structure of three or more layers which the drum section and pars basilaris ossis occipitalis except a top neck part become from at least two kinds of thermoplastic synthetic resin of polyester resin and gas barrier nature resin, and contains the pars basilaris ossis occipitalis except a top neck part with the monolayer structure of polyester resin is a polyester resin laminated vessel with [while the innermost outer layer section was formed with polyester resin] gas barrier nature resin layer with the middle inner layer section much more at least.

[Claim 2] The light-gage drum section to which the gas barrier nature resin layer which has multilayer structure of three or more layers which consists of at least two kinds of thermoplastic synthetic resin of polyester resin and gas barrier nature resin is the blow molding hollow container of installation [up to / near the top neck part upper limit], and a drum section and a pars basilaris ossis occipitalis contain a pars basilaris ossis occipitalis in a top neck part list at a top neck part list It is a polyester resin laminated vessel with [while the innermost outer layer section was formed in the polyester resin layer] gas barrier nature resin layer with the middle inner layer section much more at least.

[Claim 3] Claim 1, the polyester resin laminated vessel of two publications which are characterized by carrying out milkiness processing of the top neck part.

[Claim 4] The polyester resin laminated vessel according to claim 1 to 3 to which multilayer structure of three or more layers is characterized by three layers in which the innermost outer layer was formed in with polyethylene terephthalate, and the middle gas barrier layer was formed by meta-xylene radical content polyamide resin or ethylene vinyl alcohol copolymerization resin coming to be constituted.

[Claim 5] The polyester resin laminated vessel according to claim 1 to 3 to which multilayer structure of three or more layers is characterized by 5 layer structures in which the innermost layer, the main layer, and the outermost layer were formed in with polyethylene terephthalate, and the middle class inserted into the main layer and the innermost outer layer was formed by meta-xylene radical content polyamide resin or ethylene vinyl alcohol copolymerization resin coming to be constituted.

[Claim 6] The body part which forms a top neck part by the polyester resin monolayer, and contains the drum section and pars basilaris ossis occipitalis except a top neck part While forming an innermost outer layer in a polyester resin layer, injection molding of the multilayer preforming which formed the middle inner layer by much more gas barrier nature resin at least is beforehand carried out to the predetermined configuration corresponding to the configuration of the last mold goods. After heating a body part to the temperature in which blow molding is possible, biaxial extension blow molding is carried out with primary blow molding metal mold. Primary middle mold goods and nothing, The shaping approach of the polyester resin laminated vessel which carries out secondary blow molding of the secondary middle mold goods which carried out this contraction deformation of these primary middle mold goods by carrying out heat shrink deformation compulsorily to secondary middle mold goods again with secondary blow molding metal mold, and is characterized by carrying out biaxial extension shaping at the last mold goods.

[Claim 7] While forming an innermost outer layer in a polyester resin layer, the body part which

contains a drum section and a pars basilaris ossis occipitalis in a top neck part list Injection molding of the multilayer preforming which formed the middle inner layer by much more gas barrier nature resin at least is beforehand carried out to the predetermined configuration corresponding to the configuration of the last mold goods. After heating a body part to the temperature in which blow molding is possible, biaxial extension blow molding is carried out with primary blow molding metal mold. Primary middle mold goods and nothing, The shaping approach of the polyester resin laminated vessel which carries out secondary blow molding of the secondary middle mold goods which carried out this contraction deformation of these primary middle mold goods by carrying out heat shrink deformation compulsorily to secondary middle mold goods again with secondary blow molding metal mold, and is characterized by carrying out biaxial extension shaping at the last mold goods.

[Claim 8] The shaping approach of claim 6 and the polyester resin laminated vessel seven publications characterized by carrying out milkiness processing of the top neck part of preforming.

[Claim 9] Multilayer preforming is the shaping approach of the polyester resin laminated vessel according to claim 6 to 8 which is what carries out extrusion molding to the three-tiered structure which formed the innermost outer layer in the polyethylene terephthalate layer, and formed the middle class by meta-xylene radical content polyamide resin or ethylene vinyl alcohol copolymerization resin.

[Claim 10] Multilayer preforming is the shaping approach of the polyester resin laminated vessel according to claim 6 to 8 which is what forms an innermost layer, a main layer, and the outermost layer with polyethylene terephthalate, forms the middle class inserted into the main layer and the innermost outer layer by meta-xylene radical content polyamide resin or ethylene vinyl alcohol copolymerization resin, and carries out extrusion molding to 5 layer structures.

[Claim 11] The body part which forms a top neck part by the polyester resin monolayer, and contains the drum section and pars basilaris ossis occipitalis except a top neck part While forming an innermost outer layer in a polyester resin layer, multilayer preforming which formed the middle inner layer by much more gas barrier nature resin at least is beforehand fabricated in the predetermined configuration corresponding to the configuration of the last mold goods. It heats at 70 degrees C - 130 degrees C, and biaxial extension blow molding of this preforming is carried out with the primary blow molding metal mold heated by 50 degrees C - 230 degrees C. Primary middle mold goods and nothing, Heat at 110 degrees C - 255 degrees C, and secondary middle mold goods are made to carry out heat shrink deformation compulsorily. The shaping approach of the polyester resin laminated vessel according to claim 6 to which carried out secondary blow molding of these secondary middle mold goods that carried out contraction deformation again with the secondary blow molding metal mold heated by 60 degrees C - 170 degrees C, and it was presupposed that biaxial extension shaping is carried out at the last mold goods.

[Claim 12] The body part which forms a top neck part by the polyester resin monolayer, and contains the drum section and pars basilaris ossis occipitalis except a top neck part While forming an innermost outer layer in a polyester resin layer, multilayer preforming which formed the middle inner layer by much more gas barrier nature resin at least is beforehand fabricated in the predetermined configuration corresponding to the configuration of the last mold goods. It heats at 90 degrees C - 120 degrees C, and biaxial extension blow molding of this preforming is carried out with the primary blow molding metal mold heated by 70 degrees C - 180 degrees C. Primary middle mold goods and nothing, Heat at 130 degrees C - 200 degrees C, and secondary middle mold goods are made to carry out heat shrink deformation compulsorily. The shaping approach of the polyester resin laminated vessel according to claim 11 to which carried out secondary blow molding of these secondary middle mold goods that carried out contraction deformation again with the secondary blow molding metal mold heated by 80 degrees C - 150 degrees C, and it was presupposed that biaxial extension shaping is carried out at the last mold goods.

[Claim 13] While forming an innermost outer layer in a polyester resin layer, the body part which contains a drum section and a pars basilaris ossis occipitalis in a top neck part list Multilayer preforming which formed the middle inner layer in much more gas barrier nature resin layer at least is beforehand fabricated in the predetermined configuration corresponding to the configuration of the last mold goods. It heats at 70 degrees C - 130 degrees C, and biaxial extension blow molding of this preforming is carried out with the primary blow molding metal mold heated by 50 degrees C - 230

degrees C. Primary middle mold goods and nothing, Heat at 110 degrees C - 255 degrees C, and secondary middle mold goods are made to carry out heat shrink deformation compulsorily. The shaping approach of the polyester resin laminated vessel according to claim 7 to which carried out secondary blow molding of these secondary middle mold goods that carried out contraction deformation again with the secondary blow molding metal mold heated by 60 degrees C - 170 degrees C, and it was presupposed that biaxial extension shaping is carried out at the last mold goods.

[Claim 14] While forming an innermost outer layer in a polyester resin layer, the body part which contains a drum section and a pars basilaris ossis occipitalis in a top neck part list Multilayer preforming which formed the middle inner layer in much more gas barrier nature resin layer at least is beforehand fabricated in the predetermined configuration corresponding to the configuration of the last mold goods. It heats at 90 degrees C - 120 degrees C, and biaxial extension blow molding of this preforming is carried out with the primary blow molding metal mold heated by 70 degrees C - 180 degrees C. Primary middle mold goods and nothing, Heat at 130 degrees C - 200 degrees C, and secondary middle mold goods are made to carry out heat shrink deformation compulsorily. The shaping approach of the polyester resin laminated vessel according to claim 13 to which carried out secondary blow molding of these secondary middle mold goods that carried out contraction deformation again with the secondary blow molding metal mold heated by 80 degrees C - 150 degrees C, and it was presupposed that biaxial extension shaping is carried out at the last mold goods.

[Claim 15] The shaping approach of the polyester resin laminated vessel indicated to claim 6 characterized by performing secondary blow molding for secondary middle mold goods by small draw magnification as compared with primary blow molding thru/or 14.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] a and b are drawings of longitudinal section showing the actuation condition of injection molding of multilayer preforming.

[Drawing 2] a and b are drawings of longitudinal section showing preforming of the three-tiered structure used by the invention in this application.

[Drawing 3] a-c is process drawing which carries out blow molding of the laminating hollow container of the invention in this application.

[Drawing 4] a and b are the fragmentary sectional views showing the laminating hollow container fabricated by the invention in this application.

[Drawing 5] a and b are drawings of longitudinal section showing preforming of 5 layer structures used by the invention in this application.

[Description of Notations]

1 ; Outside Resin Layer

2 ; Middle Resin Layer

3 3' ; Top neck part

4 4' ; Laminated vessel

4a : Inside layer

4b : Interlayer

4c : Outside layer

5 5' ; Primary middle mold goods

6 6' ; Secondary middle mold goods

11 ; Injection-Molding Metal Mold

12 ; Primary Blow Molding Metal Mold

13 ; Secondary Blow Molding Metal Mold

A ; The 1st injection molding machine

B ; The 2nd injection molding machine

P, P' ; Laminating preforming

H ; Heating field

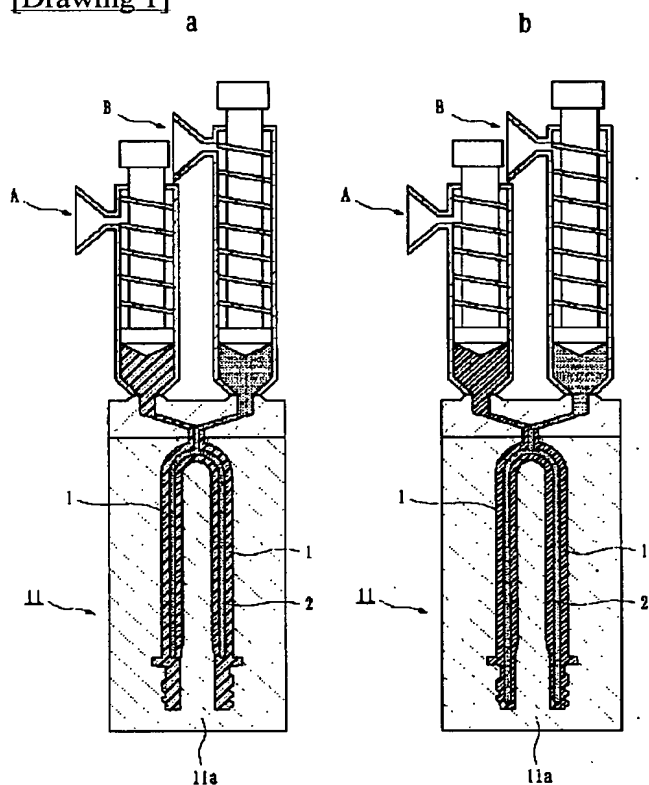
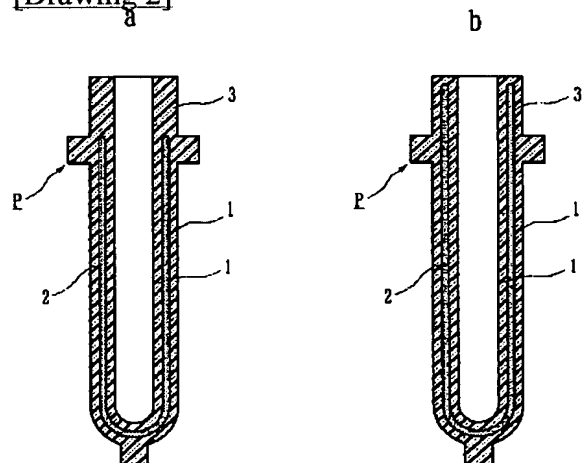
[Translation done.]

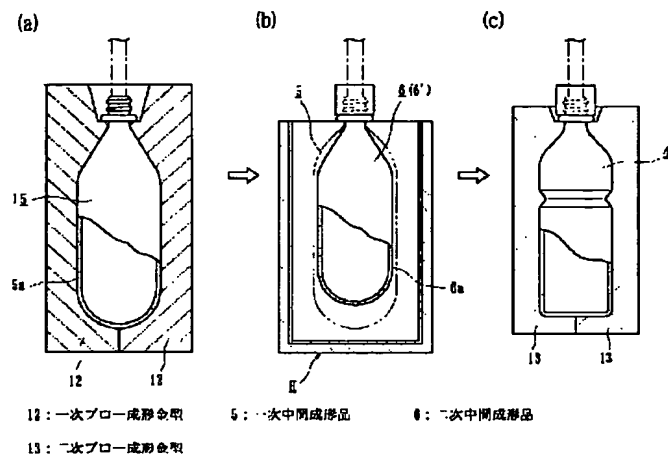
*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

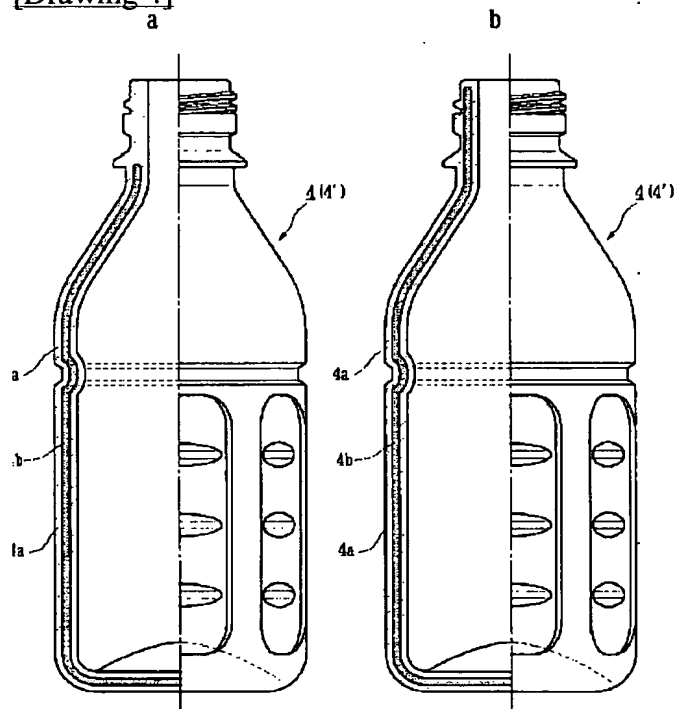
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]**

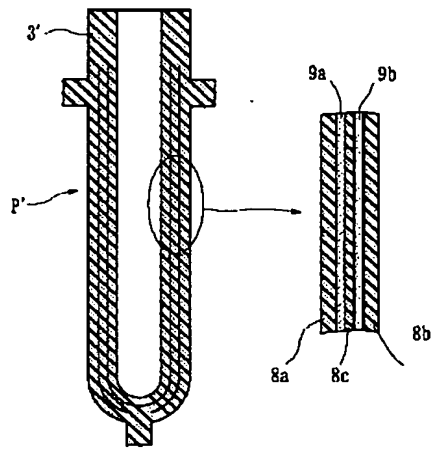


[Drawing 4]

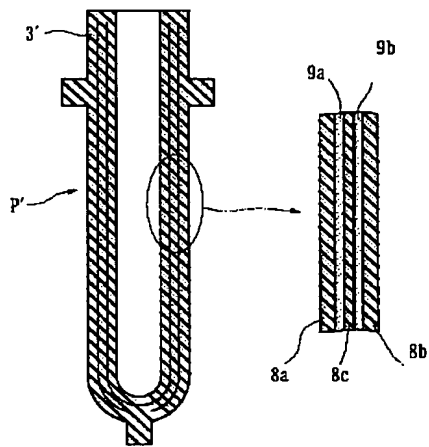


[Drawing 5]

a



b



[Translation done.]

31 記案 2

(31312)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-206336

(P2001-206336A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 6 5 D 1/09

B 2 9 C 49/06

B 2 9 C 49/06

49/08

49/08

49/18

49/18

49/22

49/22

49/64

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-361320(P2000-361320)

(62) 分割の表示 特願平11-341468の分割

(22) 出願日 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)

(71) 出願人 000006909

株式会社吉野工業所

東京都江東区大島3丁目2番6号

(72) 発明者 太田 顕徳

神奈川県伊勢原市三ノ宮380番地 株式会社
吉野工業所基礎研究所内

(72) 発明者 上杉 大輔

千葉県松戸市稔台310番地 株式会社吉野
工業所松戸工場内

(72) 発明者 鈴木 正人

神奈川県伊勢原市三ノ宮380番地 株式会社
吉野工業所基礎研究所内

(74) 代理人 100076598

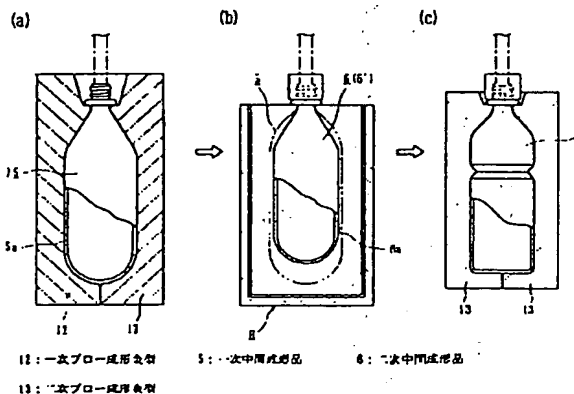
弁理士 渡辺 一豊

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂積層容器とその成形方法

(57) 【要約】

【課題】 2軸延伸ブロー成形の内部にガスバリアー層を有するポリエステル樹脂積層容器における当該ガスバリアー能の確実性を確保する。

【解決手段】 中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め射出成形して、本体部分をブロー成形可能な温度に加熱してから一次ブロー成形金型12により2軸延伸ブロー成形して一次中間成形品5となし、該一次中間成形品5を二次中間成形品6に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品6を二次ブロー成形金型13により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形すると共に熱固定を行なうことにより、PET樹脂に熱履歴が与えられて高結晶化度が生じ、ガスバリアー性を補完して所定のガスバリアー性を確実に確保するとした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 口頸部がポリエステル樹脂の単層構造で、口頸部を除く胴部及び底部が、ポリエステル樹脂とガスバリアー性樹脂との少なくとも二種類の熱可塑性合成樹脂からなる3層以上の多層構造をしたブロー成形中空容器であって、口頸部を除いた底部を含む薄肉胴部は、最内外層部がポリエステル樹脂で形成されると共に、中間内層部は少なくとも一層のガスバリアー性樹脂層を有したポリエステル樹脂積層容器。

【請求項2】 口頸部並びに胴部及び底部が、ポリエステル樹脂とガスバリアー性樹脂との少なくとも二種類の熱可塑性合成樹脂からなる3層以上の多層構造をしたガスバリアー性樹脂層が口頸部上端近くまで延設のブロー成形中空容器であって、口頸部並びに底部を含む薄肉胴部は、最内外層部がポリエステル樹脂層で形成されると共に、中間内層部は少なくとも一層のガスバリアー性樹脂層を有したポリエステル樹脂積層容器。

【請求項3】 口頸部が白化処理されていることを特徴とする請求項1、2記載のポリエステル樹脂積層容器。

【請求項4】 三層以上の多層構造が最内外層がポリエチレンテレフタレートで形成され、中間のガスバリアー層がメタキシレン基含有ポリアミド樹脂またはエチレンビニルアルコール共重合樹脂で形成された3層に構成されてなることを特徴とする請求項1乃至3記載のポリエステル樹脂積層容器。

【請求項5】 三層以上の多層構造が最内層、中心層、及び最外層がポリエチレンテレフタレートで形成され、中心層と最内外層に挟まれた中間層がメタキシレン基含有ポリアミド樹脂またはエチレンビニルアルコール共重合樹脂で形成された5層構造に構成されてなることを特徴とする請求項1乃至3記載のポリエステル樹脂積層容器。

【請求項6】 口頸部をポリエステル樹脂単層で形成して、口頸部を除いた胴部及び底部を含む本体部分は、最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め射出成形して、本体部分をブロー成形可能な温度に加熱してから一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して一次中間成形品となし、該一次中間成形品を二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形することを特徴とするポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

【請求項7】 口頸部並びに胴部及び底部を含む本体部分を最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め射出成形して、本体部分をブロー成形可能な温度に加熱してから一次ブロー成形金型により2軸

延伸ブロー成形して一次中間成形品となし、該一次中間成形品を二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形することを特徴とするポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

【請求項8】 プリフォームの口頸部が白化処理されていることを特徴とする請求項6、7記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

10 【請求項9】 多層プリフォームは、最内外層をポリエチレンテレフタレート層で形成して、中間層をメタキシレン基含有ポリアミド樹脂またはエチレンビニルアルコール共重合樹脂で形成した3層構造に押し出し成形するものである請求項6乃至8記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

20 【請求項10】 多層プリフォームは、最内層、中心層、及び最外層をポリエチレンテレフタレートで形成して、中心層と最内外層に挟まれた中間層をメタキシレン基含有ポリアミド樹脂またはエチレンビニルアルコール共重合樹脂で形成し5層構造に押し出し成形するものである請求項6乃至8記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

30 【請求項11】 口頸部をポリエステル樹脂単層で形成して、口頸部を除いた胴部及び底部を含む本体部分は、最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め成形して、70℃～130℃に加熱して、該プリフォームを50℃～230℃に加熱された一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して一次中間成形品となし、110℃～255℃に加熱して二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を60℃～170℃に加熱された二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形するとして請求項6記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

40 【請求項12】 口頸部をポリエステル樹脂単層で形成して、口頸部を除いた胴部及び底部を含む本体部分は、最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め成形して、90℃～120℃に加熱して、該プリフォームを70℃～180℃に加熱された一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して一次中間成形品となし、130℃～200℃に加熱して二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を80℃～150℃に加熱された二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形するとして請求項11記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

【請求項13】 口頸部並びに胴部及び底部を含む本体部分を最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂層で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め成形して、70℃～130℃に加熱して、該プリフォームを50℃～230℃に加熱された一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して二次中間成形品となし、110℃～255℃に加熱して二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を60℃～170℃に加熱された二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形するとして請求項7記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

【請求項14】 口頸部並びに胴部及び底部を含む本体部分を最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂層で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め成形して、90℃～120℃に加熱して、該プリフォームを70℃～180℃に加熱された一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して二次中間成形品となし、130℃～200℃に加熱して二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を80℃～150℃に加熱された二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形するとして請求項13記載のポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

【請求項15】 二次中間成形品を、一次ブロー成形に比して小さい延伸倍率で二次ブロー成形を行うことを特徴とする請求項6乃至14に記載するポリエステル樹脂積層容器の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル樹脂積層容器とその成形方法に関し、詳しくは、ポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステルからなる2軸配向容器にあって、当該ポリエステル樹脂層中にガスバリアー性に富んだ透明薄膜層を積層してガスバリアー性を付与したポリエステル樹脂積層容器とその成形方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート樹脂（以下、PET樹脂と記す）で代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、安定した物性、無公害性、優れた透明性、そして高い機械的強度等の性質を備えていることから、2軸延伸ブロー成形された壺体その他の形をした中空容器として各方面で多量に使用されている。

【0003】特に、これらの容器は可塑剤や安定剤等の添加物を含んでいないので、人体に無害でかつ衛生的であることから、医療用や食品用の容器として極めて有用なものとして注目されており、一般に広く使用されてい

る。

【0004】PET樹脂製の容器は、このような非常に優れた数多くの特性を備えたものではあるが、しかし、特に、充填する内容物が、空気の遮断性に対して高度な性能を要求するような食品である場合には、これらの食品を収容する容器がたとえPET樹脂製の容器であったとしても、空気中の酸素に対するガスバリアー性が不足するので、内容物の風味が損なわれたり、変質したりすることからまた不満足な点が残されている。

10 【0005】この問題点を解決するための手段としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂の外側に空気遮断性に優れた性質の異なる樹脂等を積層せしめた多層プリフォームを成形してから、該プリフォームをブロー成形して2軸延伸成形して多層容器とする方法が考えられている。

【0006】しかし、異種の樹脂層を積層した多層プリフォームを成形するのに、従来のような逐次射出法により積層して成形されたプリフォームは、内層と外層との間で結晶化や白濁現象等が発生して、該プリフォームはブロー成形性が悪くなったり、樹脂層間の界面接着性が低下したりするので、得られた中空容器は歓迎されるほどの製品にはなり得ないものであった。

20 【0007】そこで、このような点を改良して、PET樹脂に他の樹脂を同時積層して多層プリフォームを成形するようにしたものとして、特開昭57-128516号や特開平2-258310号公報に記載されているように、ポリエチレンテレフタレート樹脂を成形金型に射出して、すぐにガスバリアー性に優れたメタキシレン基含有ポリアミド樹脂等の各種ナイロン樹脂（例えばMXD-6ナイロン樹脂）を射出成形して、同一成形型内において内外層がポリエチレンテレフタレート樹脂で、中間層がナイロン樹脂で形成されてなる3層構造をしたプリフォームを成形しておいてから、該プリフォームをブロー成形することにより多層容器となす方法の発明が広く知られている。

30 【0008】しかし、ガスバリアー性に優れたMXD-6ナイロンやエチレンビニルアルコール共重合樹脂等は、機械的物性において著しく劣り、かつ、透明性において劣ることから層厚はできるだけ薄くして透明を確保することが求められるが、かかる制約のもとで多層プリフォームをブロー成形したとしても、得られた中空容器のガスバリアー性は不十分なものとなり易い。機械的物性に劣るガスバリアー性に優れた樹脂層に破断を生ずるからである。

40 【0009】一方、叙上3層構造におけるガスバリアー性樹脂層の薄層化の困難性と熱可塑性ポリエステル樹脂層を通過しガスバリアー性樹脂層により遮られたガスが時間の経過とともに熱可塑性ポリエステル樹脂とガスバリアー性樹脂層との間に溜まり、層剥離を起こすという欠点を指摘して、特開昭60-240409号や特公平

5-79494号公報にあっては、プリフォームを成形するに際して、PET樹脂、MXナイロン樹脂、さらにPET樹脂の順に同一成型型内に射出成形することにより、内外層と中心層の3層を形成するPET樹脂と、内側層の2層を形成するMXDナイロン樹脂とが、交互に重なるようにして積層した5層構造をした多層容器を提案している。

【0010】すなわち、「熱可塑性ポリエステル樹脂（樹脂A）の射出シリンダーと、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂（樹脂B）の射出シリンダーとの2個の射出シリンダーを備えた1台の射出成形機を用い、単一の金型に、溶融した樹脂Aと樹脂Bとを樹脂A、樹脂B、樹脂Aの順に、下記の式（1）～（4）を満足する条件下にて順次射出することにより、バリソンの胴部（ブロー成形後のボトル胴に相当する部分）が中央層と2つの最外層とが樹脂Aにより、中央層と2つの最外層で挟まれた2つの中間層が樹脂Bにより形成された5層構造を有し、少なくとも口部開口端部が単一構造を有するバリソンを成形し、該バリソンを2軸延伸ブロー成形することによって得られる多層容器である。

$$V1 \geq V2 \quad (1)$$

$$8cc/sec \leq V2 \leq 35cc/sec \quad (2)$$

$$0.7 \leq A1/A2 \leq 1.6 \quad (3)$$

$$B1/(A1+A2+B1) \leq 0.25 \quad (4)$$

（但し、V1：最初に射出する樹脂Aの射出速度、V2：最後に射出する樹脂Aの射出速度、A1：最初に射出する樹脂Aの射出容量、A2：最後に射出する樹脂Aの射出容量、B1：樹脂Bの射出量）」として、「ガスバリアー性樹脂からなる層を2層設け、層と層との間に溜まるガスを分散させることにより、層剥離を防止できる。」としている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】叙上の3層、5層構造のいずれの多層プリフォームも通常の2軸延伸吹込成形機を用い、延伸可能な湿度範囲に加熱した後、吹込金型内で膨張延伸させて2軸配向した容器にされるのであるが、既述の3層構造におけるガスバリアー層の破断は5層構造においても阻止し得ていない等の事情から全面的な信頼は得られず実用化に完全に至っていないのが実情である。

【0012】本発明は叙上の事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、多層構造で熱可塑性ポリエステル樹脂層中にガスバリアーの透明薄厚層を内在させる2軸配向容器における当該ガスバリアーの透明薄厚層の不十分な信頼性を容器壁のガスバリアー性付与をもって補完して所定のガスバリアー性を確実なものにするとしたポリエステル樹脂積層容器とその成形方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

に、本発明のポリエステル樹脂積層容器は、口頸部がポリエステル樹脂の単層構造で、口頸部を除く胴部及び底部が、ポリエステル樹脂とガスバリアー性樹脂との少なくとも二種類の熱可塑性合成樹脂からなる3層以上の多層構造をしたブロー成形中空容器であって、口頸部は白化处理されていて、口頸部を除いた底部を含む薄肉胴部は、最内外層部がポリエステル樹脂で形成されると共に、中間内層部は少なくとも一層の透明薄厚のガスバリアー性樹脂層を有したものである。

10 【0014】また、口頸部並びに胴部及び底部が、ポリエステル樹脂とガスバリアー性樹脂との少なくとも二種類の熱可塑性合成樹脂からなる3層以上の多層構造をしたガスバリアー性樹脂層が口頸部上端近くまで延設のブロー成形中空容器であって、口頸部は白化处理されていて、口頸部並びに底部を含む薄肉胴部は、最内外層部がポリエステル樹脂層で形成されると共に、中間内層部は少なくとも一層の透明薄厚のガスバリアー性樹脂層を有したものである。

20 【0015】本発明のポリエステル樹脂積層容器の成形方法は、口頸部をポリエステル樹脂単層で形成して、口頸部を除いた胴部及び底部を含む本体部分は、最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め射出成形して、該プリフォームの口頸部のみを白化处理した後、本体部分をブロー成形可能な温度に加熱してから一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して一次中間成形品となし、該一次中間成形品を一次ブロー金型から開放した状態で加熱して二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形するとしたものである。

30 【0016】また、口頸部並びに胴部及び底部を含む本体部分を最内外層をポリエステル樹脂層で形成すると共に、中間内層を少なくとも一層のガスバリアー性樹脂で形成した多層プリフォームを、最終成形品の形状に対応した所定形状に予め射出成形して、該プリフォームの口頸部のみを白化处理した後、本体部分をブロー成形可能な温度に加熱してから一次ブロー成形金型により2軸延伸ブロー成形して一次中間成形品となし、該一次中間成形品を一次ブロー金型から開放した状態で加熱して二次中間成形品に強制的に熱収縮変形させて、該収縮変形した二次中間成形品を二次ブロー成形金型により再び二次ブロー成形して最終成形品に2軸延伸成形するとしたものである。

【0017】

【作用】多層プリフォームにおける中間層の透明確保のために薄厚の機械的物性において劣るガスバリアー性樹脂層を含む積層容器は、2段階の2軸延伸ブロー成形を経ることで、PET樹脂の結晶化度が高くなり、より高

いガスバリアー性が付与される。

【0018】一方、叙上2段階の2軸延伸ブロー成形途中で熱処理を受けることとなるので、容器は耐熱性をも具備することとなる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態を説明する。

【0020】PET樹脂とメタキシレン基含有ポリアミド樹脂やエチレンビニールアルコール共重合樹脂等のガスバリアー性に優れた熱可塑性樹脂とを同一成形金型内に順次射出成形して3層以上に積層せしめて、この際、不変形部分である口頸部分はPET樹脂の単層構造となすか、若しくはガスバリアー性樹脂層を口頸部上端近くまで延設し、2軸延伸膨張変形される本体部分は共に複層構造とした所定形状をした積層プリフォームを成形する。

【0021】当該多層プリフォームは、好ましくは口頸部のみを結晶化せしめて強化した後、プリフォームの本体部をブロー成形可能な温度である70℃～130℃好ましくは90℃～120℃に加熱してから、50℃～230℃好ましくは70℃～180℃に加熱した一次ブロー成形金型により通常の2軸延伸ブロー成形操作を行って一次中間成形品に成形する。

【0022】続いて、前記一次ブロー金型を開放してから、2軸延伸ブロー成形された前記一次中間成形品を、周知の加熱装置により一次成形金型の温度よりも高い温度である110℃～255℃好ましくは130℃～200℃に加熱することにより強制的に熱収縮変形させて、一次中間成形品内部に生じた残留応力を短時間内に消滅させた二次中間成形品に成形する。

【0023】然る後、当該収縮変形せしめて加熱された前記二次中間成形品を60℃～170℃好ましくは80℃～150℃に加熱した二次成形用ブロー金型により二次ブロー成形するに際しては、残留応力低減のため、一次ブローに比して小さい延伸倍率で延伸変形させた壺体その他の最終形状をした容器へと二次の2軸延伸ブロー成形を行うと共に、成形された容器を、加熱充填処理される温度よりも高い温度に保たれた状態の二次成形用ブロー金型内で熱固定を行なうことにより、PET樹脂に熱履歴が与えられることによる高結晶化度が生じ、PET樹脂層にもガスバリアー性が期待できるところのガス遮断性を有したPET樹脂積層中空容器を成形する。

【0024】

【実施例】本願発明による多層容器の2軸延伸ブロー成形方法について、発明完成に至る実施例を図面を参照しつつ説明する。

【0025】実施例1. 本願発明の2軸延伸ブロー成形方法により多層容器を成形するにあたっては、先ず、図1a、bに示すように、最内層と外層とを形成するためのPET樹脂を射出成形機Aに、中間内層のガスバリアー

一層を形成するためのMXD-6ナイロン樹脂を射出成形機Bに、それぞれ供給した後、溶融、混練してから、射出成形機Aにより溶融したPET樹脂を射出成形金型11内に射出すると共に、これにより僅かに遅れて射出成形機BによりMXD-6ナイロン樹脂を所定量だけ射出した後、射出成形機BからのMXD-6ナイロン樹脂の射出を途中で止めることにより、内外層1、1がPET樹脂により形成されると共に中間層2がMXD-6ナイロン樹脂により形成された、最終成形品の形状に対応するように予め決められた形状をした、図2a、bに示すような3層構造のプリフォームPが成形される。

【0026】図1、2中各b図は中間層2が口頸部上端近くまで延設して、口頸部にもガスバリアー性を付与した例を示す。

【0027】このようにして成形した積層プリフォームPは、最終成形品となる壺体等の口部を形成するプリフォームの口頸部3のみを、熱変形しないように結晶化温度に加熱して結晶化させることにより白化処理を施すを良しとする。

【0028】続いて、口頸部3のみに白化処理が施されたまたは施さない前記プリフォームPを、熱結晶化温度に近いブロー成形が可能な温度(90℃～120℃)に加熱した後、図3(a)に示したように、プリフォームPを70℃～180℃に加熱された一次ブロー成形金型12、12内にセットしてから、一次の2軸延伸ブロー成形を行って一次中間成形品5に成形する。

【0029】しかして、上記のように一次ブロー成形した一次中間成形品5を一次成形金型から開放した後、図3(b)に示すように、遠赤外線等の加熱装置を備えた加熱領域Hにおいて、一次ブロー成形金型の温度よりも高い温度である130℃～200℃で加熱処理を施すことにより強制的に熱収縮変形をさせて二次中間成形品6に成形する。

【0030】このようにして成形された二次中間成形品6を、図3(c)に示すように、加熱充填処理温度よりも高く加熱(80℃～150℃)された二次ブロー金型13、13により壺体等の最終形状をした容器7に二次ブロー成形すると共に熱固定することにより、図4に示したように、本願発明の成形方法により2軸延伸ブロー成形したPET樹脂からなる3層構造をした積層容器4を得ることができた。

【0031】図4には、円筒形をした積層容器4が示されているが、本願発明は、このような容器に限られたものではなくて、角形その他の形状をした中空容器を成形することも可能である。

【0032】しかし、上記のような3層若しくは5層構造をした積層容器4を成形するのに、ガスバリアー層となる中間層4bを透明確保のため均一な薄い層に形成することが非常に困難であり、薄くしようとすれば中間層に破れた部分が発生し易いことが分かった。

【0033】このような問題点をなくして積層容器を成形する方法としては、上記に述べたように一応特開昭60-240409号や特公平5-79494号公報に見るように、5層構造をしたプリフォームを用いて成形するものが知られている。

【0034】実施例2。本願発明において、上記発明のような5層構造をしたプリフォームを用いて、実施例1と同様にして積層容器を形成するには、実施例1で用いたPET樹脂を射出する射出成形機Aと、ガスバリアー層を射出する射出成形機Bとを協働せしめて、以下のよう

にして射出成形を行って5層構造をしたプリフォームを成形することが必要である。

【0035】まず、射出成形機Aから熔融したPET樹脂を射出成形金型内に射出すると、すぐに射出操作を一旦停止して、直ちに射出成形機Bから熔融したMXD-6ナイロン樹脂を射出した後、すぐに射出を停止して、再び射出成形機AからPET樹脂を射出して、圧力を保持したまま冷却することにより、図5に示すように、最内外層8a、8b、中心層8cの3層を形成するPET樹脂層と中間内層9a、9bの2層を形成するMXD-6ナイロン樹脂とを交互に積層して5層構造にした所定形状プリフォームP'を成形する。

【0036】そして、このようにして5層構造のプリフォームを成形するに際して、MXD-6ナイロン樹脂層9a、9b部分をやや厚めに形成したプリフォームP'を成形してから、実施例1と同様にして、壺体等の容器口部となるプリフォームP'の口頸部3のみを、熱変形しないように結晶化温度に加熱して熱結晶化させる（通常、耐熱性を向上させるために口頸部内にホットコアを挿入しておく）ことにより白化処理した後またはせずに、該プリフォームP'の本体部分を、熱結晶化温度に近いブロー成形可能な温度に加熱する。（この時、必要に応じてプリフォームP'の表面温度が120℃以上になって白化しないように空気流を吹付ける。）

続いて、実施例1と同様にして図3に示すように、加熱したプリフォームP'を、金型の胴部が160℃、底部が23℃に加熱されている一次ブロー成形金型12、12にセットして、圧力26kg/cm²で2.63秒間一次の2軸延伸ブロー操作を行って一次中間成形品5'に成形した。

【0037】なお、口頸部の白化処理を行うには、プリフォームの口頸部分のみを結晶化温度になるまで充分に加熱した状態から徐冷すればよいが、この白化処理に際して注意すべきことは、白化処理によって口頸部が不都合な形に変形しないように行なうことが必要である。

【0038】特に、口頸部が変形して真円度が損なわれたものは、最終成形品である容器としての機能を大幅に低下させることになるので、通常は、プリフォームの口頸部内に治具を挿入して、ブロー成形時にプリフォーム支持することにより口頸部の変形を厳重に防止してい

る。

【0039】次に、上記のように一次ブロー成形した一次中間成形品5'を一次成形金型から開放した後、遠赤外線等の加熱装置を備えた加熱領域Hにおいて、一次ブロー成形金型の温度よりも高い温度である160℃以上200℃以下で5.5秒間加熱処理（アニーリング）を行なうことにより、強制的に熱収縮変形させて二次中間成形品6'に成形した。

【0040】このようにして成形された二次中間成形品6'を、160℃に二次加熱した状態で、加熱充填処理温度よりも高い、胴部が105℃、底部が85℃に加熱された二次ブロー成形金型にセットしてから、圧力36kg/cm²で2.63秒間一次の2軸延伸ブロー操作を行って、壺体等の最終形状をした容器に二次ブロー成形すると共に、熱固定することにより、2軸延伸成形されたPET樹脂からなる5層構造をした耐熱性の積層容器を得ることができた。

【0041】そしてブロー成形性についても、PET樹脂単体の場合とあまり変わりなくて、比較的に良好にできて、また、肉厚調整についても、PET樹脂単体と同等の肉厚分布で成形できた。但し、実用には支障はないもののプリフォームの口頸部下の部分の伸びがやや不安定で伸び易く、底部に肉が付き易い傾向があり、容器の座り具合が若干悪いものが発生して、容器胴部がやや歪っていた。

【0042】その原因は、MXD-6ナイロン樹脂を配合したことによるものであって、MDX-6ナイロン樹脂の配合量が多くなればなるほど、透明性が失われることが分かった。

【0043】実施例3。次に、実施例2と同様にして積層プリフォームを成形するに際して、図5に示す5層構造のプリフォームのMXD-6ナイロン樹脂層9a、9bを実施例2の場合よりも若干薄めに形成したプリフォームP'を成形した。そして、前記プリフォームP'を実施例2と同じ方法により、壺体等の容器口部となるプリフォームの口頸部3を、熱変形しないようにして熱結晶化させた白化処理を行ってからまたは行わず、該プリフォーム2が2軸延伸される本体部分を、熱結晶化温度に近いブロー成形可能な温度に加熱してから、金型の胴部が160℃、底部が23℃に加熱された一次ブロー成形金型にセットしてから、圧力26kg/cm²で2.63秒間一次の2軸延伸ブロー操作を行って一次中間成形品に成形した。

【0044】また、一次ブロー成形金型の加熱温度として、胴部が70℃～180℃の範囲で、底部が20℃～40℃の範囲において、ブロー圧力を20～30kg/cm²で2.0～7.0秒間一次ブロー成形することにより、良好な所定の一次中間成形品を得ることが可能であることが分かった。

【0045】続いて、上記のように一次ブロー成形した

一次中間成形品を一次成形金型から開放した後、遠赤外線等を備えた加熱領域において一次ブロー成形金型の温度よりも高い温度である130℃以上200℃以下で5.5秒間加熱処理を行なうことにより、強制的に熱収縮変形をさせて二次中間成形品に成形した。

【0046】このように成形された二次中間成形品を、加熱充填処理される温度よりも高い105℃に加熱された二次ブロー成形金型にセットしてから、圧力36kg/cm²で2.63秒間一次の2軸延伸ブロー操作を行って、壺体等の最終形状をした容器に二次ブロー成形すると共に、熱固定することにより、2軸延伸成形したPET樹脂からなる5層構造をした耐熱性の積層容器を得ることができた。

【0047】また、二次ブロー成形金型の加熱温度として、胴部が80℃～150℃の範囲で、底部が75℃～100℃の範囲において、ブロー圧力を30～40kg/cm²で2.0～7.0秒間二次ブロー成形することにより、目的とする良好な成形品を得ることが可能であ

積層プリフォーム	一次ブロー	二次加熱	二次ブロー
厚めのMXD-6 (11.5wt%)	無し	無し	無し
薄めのMXD-6 (5.5wt%)	無し	無し	無し

この表を見た結果からも分かるように、一次ブロー成形した一次中間成形品、および二次加熱して熱収縮した二次中間成形品、二次ブロー成形した完成品等のいずれにおいても、各種層樹脂間には剥離現象が全く認められず、また完成品を指で押圧した圧力では、容器の層間には剥離が発生せず、外観上からは満足できるものであった。

30

	酸素透過量	平均肉厚	透過比率
PET樹脂単体	0.021	0.39mm	1.0とする
MXD-6 (11.5wt%)	0.002	0.40mm	0.10
MXD-6 (5.5wt%)	0.007	0.39mm	0.33

この表に示す結果から、積層容器はPET樹脂単体の容器と比較して、非常に酸素遮断性に優れていることが確認された。

【0054】更に、上記したダブルブロー成形した積層容器が酸素遮断性にいかに優れているかを示すために、従来のPET樹脂単体のシングルブロー容器(350ml)とMXD-6(5.5wt%)を積層したシングルブロー容器(350ml)について、上記容器と同様に酸素透過量を測定し結果を示すと、

PET樹脂単体 : 0.031

MXD-6(5.5wt%) : 0.012

であった。

【0055】したがって、透過比率はPET樹脂単体が

50

ることが分かった。

【0048】なお、ブロー成形性に関しては、実施例2に比べて実施例3の場合の方がPET樹脂単体のものに非常に近くて、良好なものが得られて、また、肉厚の調整も、実施例3の方が実施例2の場合よりも調整し易くて、かつ安定したPET樹脂単体と同等の肉厚分布に成形することができた。

【0049】そして、出来上がった容器の座り具合も実施例3の方が良好であって、さらには、容器胴部の曇り具合についても実施例2の場合よりも良好であり、PET樹脂単体のものと同程度のレベルのものであった。

【0050】上記した実施例2および実施例3において成形した各種層容器について、各層間の剥離現象の有無について調べてみたところ次の表1に示す通りであった。

【0051】

【表1】

【0052】さらに、上記実施例2及び実施例3において2段階ブロー(いわゆるダブルブロー)成形したそれぞれの積層容器について、酸素の透過性について測定した結果は次の表2に示す通りであった。

【0053】

【表2】

(※単位: cc/day・1本)

1.47、MXD-6(5.5wt%)が0.57となり、酸素透過率を比較してみると、ダブルブロー成形したものが、シングルブロー成形したものより非酸素透過率がPET樹脂単体においては32%、MXD-6(5.5wt%)においては41%、それぞれ良くなっており、同じ積層容器であっても、ダブルブロー成形した容器の方がガスバリアー性が良好であることが分かる。

【0056】これは、シングルブロー成形容器と比べてダブルブロー成形容器の方が、熱履歴を与えられた結果、PET樹脂の結晶化度が高くなってガスバリアー性が付与されていることに起因する。

【0057】続いて、容量が500ml以上の各種中空

容器についても、上記したMXD-6ナイロン樹脂を用いて、上記実施例2および3と同様なPET樹脂積層容器をダブルブロー法により2軸延伸ブロー成形を行ってみた結果、上記した350mlの場合と同じようにガスバリアー性に優れた良好な積層中空容器を2軸延伸ブロー成形することができた。

【0058】そして、この時の成形条件として、一次ブロー成形工程においては、成形金型の温度が、胴部：70℃～180℃、底部：20℃～40℃、ブロー圧力：20～30kg/cm²、ブロー時間：2.0～7.0秒、また、二次ブロー成形工程においては、二次中間成形品の二次加熱温度：130℃～200℃、成形金型の温度が、胴部：80℃～150℃、底部：75℃～100℃、ブロー圧力：30～40kg/cm²、ブロー時間：2.0～7.0秒の範囲で2軸延伸ブロー成形した場合には、目的とする良好な品物を得られることが分かった。

【0059】また、上記実施例2および実施例3において成形した各積層容器について、耐熱性の試験を行ってみたところ、いずれの容器においても加熱充填温度が93℃までは全く変化が認められず、95℃の加熱充填温度に対しては、PET樹脂単体のものと比較すると、肩部がやや引けが見られたが、実用に耐える程度のものであった。

【0060】したがって、本願発明の方法により積層容器をダブルブロー成形して故意に熱履歴を与えた場合には、高ガスバリアー性を有する中空容器を確実に得ることが可能であることが分かる。

【0061】

【発明の効果】以上説明したことから明らかなように、本願発明の方法により成形したPET樹脂を用いた積層容器は、口頸部白化やガスバリアー層の口頸部までの延長及びダブルブロー成形に基づく器壁の密度の上昇により、容器としてのガスバリアー性は一層完璧となり、厳しい性能を要求する内容物にも対応し得るものである。同時に熱収縮に対する高い耐熱性を有する。

【0062】さらに、本願発明の成形方法によれば、一次ブロー成形金型を開放した状態で、一次中間成形品を強制加熱して収縮処理するので、一次ブロー成形金型内で加熱処理したり、成形金型外で自然収縮させるものに比べて、一次ブロー成形金型を常時一定温度に維持しておけるので、成形金型の構造を簡単にすることができると共に、成形サイクルを高速にして製品を製造することができる利点がある。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】a、bは多層プリフォームの射出成形の操作状態を示す縦断面図である。

【図2】a、bは本願発明で用いる3層構造のプリフォームを示す縦断面図である。

【図3】a～cは本願発明の積層中空容器をブロー成形する工程図である。

【図4】a、bは本願発明により成形した積層中空容器を示す部分断面図である。

【図5】a、bは本願発明で用いる5層構造のプリフォームを示す縦断面図である。

20 【符号の説明】

1 ; 外側樹脂層

2 ; 中間樹脂層

3、3' ; 口頸部

4、4' ; 積層容器

4a ; 内側層

4b ; 中間層

4c ; 外側層

5、5' ; 一次中間成形品

6、6' ; 二次中間成形品

30 11 ; 射出成形金型

12 ; 一次ブロー成形金型

13 ; 二次ブロー成形金型

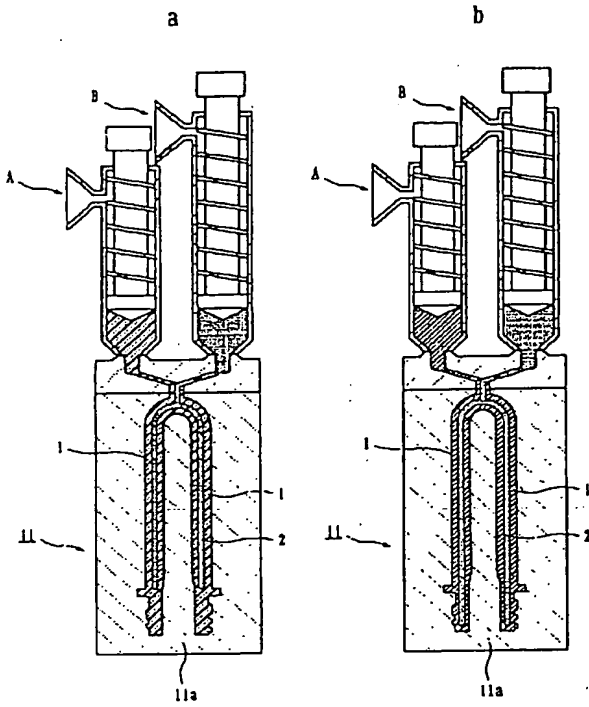
A ; 第1射出成形機

B ; 第2射出成形機

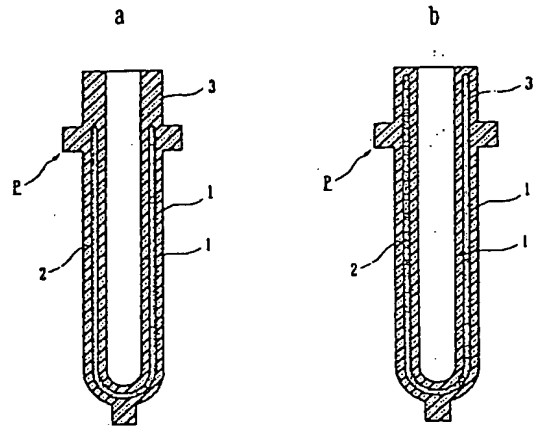
P、P' ; 積層プリフォーム

H ; 加熱領域

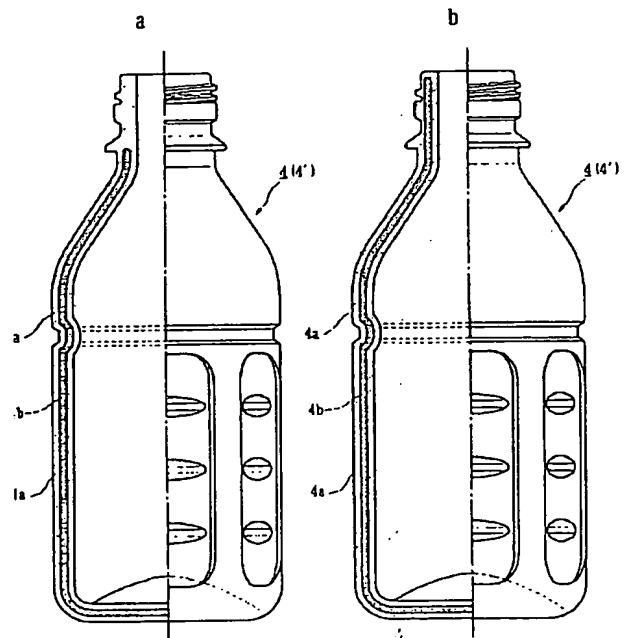
【図1】



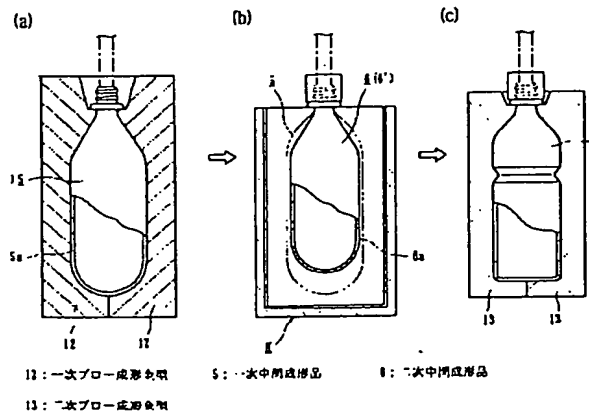
【図2】



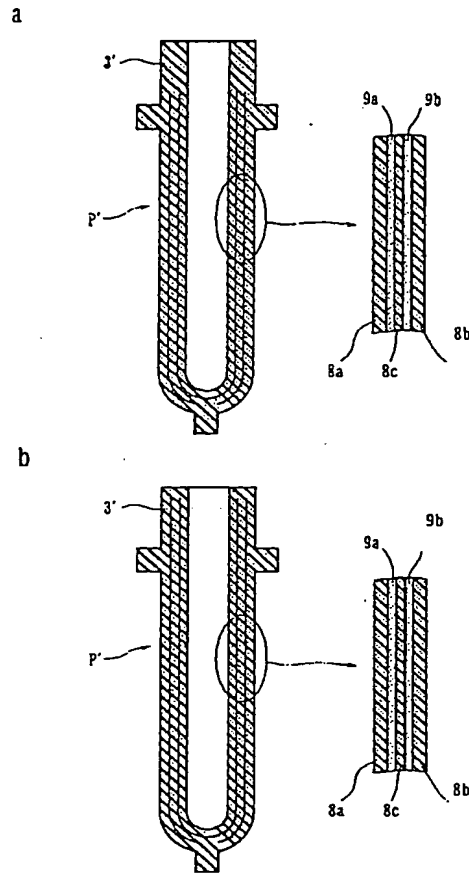
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

フィールド (参考)

B 2 9 C 49/64
B 3 2 B 27/00
27/36
// B 2 9 K 29:00
67:00
77:00
B 2 9 L 9:00
22:00

B 3 2 B 27/00
27/36
B 2 9 K 29:00
67:00
77:00
B 2 9 L 9:00
22:00
B 6 5 D 1/00

H

B
C

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.